

DE VERWIJDERING VAN
ZOUTEN EN ORGANISCHE
VERBINDINGEN MET BEHULP
VAN CELLULOSEACETAAT-
MEMBRANEN

DE VERWIJDERING VAN ZOUTEN EN
ORGANISCHE VERBINDINGEN MET BEHULP
VAN CELLULOSEACETAATMEMBRANEN

Mededeling nr. 53 van het KIWA

Rijswijk, mei 1977

ing. A. Kostense

628.161.067.064 + 532.71 : 549.73/.76 : 547.1/.9

INHOUD

PAG.

1. Inleiding
2. De structuur van het celluloseacetaat-
membraan
3. Het transport van water en zouten door
het membraan
4. Transportmodellen
 - 4.1 Het "preferential sorption capillary
flow mechanism"
 - 4.2 Het "solution diffusion" model
5. Het transport van organische verbin-
dingen door het membraan
 - 5.1 Het onderzoek van Duvel en Helfgott
 - 5.2 Het onderzoek van Matsuwra en Sourirajan
6. De verwijdering van organische stoffen
met andere membraanmaterialen
7. Literatuur

VERANTWOORDING

De literatuurstudie die in dit rapport is beschreven, maakt deel uit van het speurwerk, dat in het kader van de speurwerkovereenkomst tussen RID en KIWA wordt uitgevoerd.

1. INLEIDING

Ofschoon hyperfiltratie oorspronkelijk als ontzoutingstechniek is ontwikkeld, rijst de vraag in hoeverre dit proces in staat is organische verbindingen uit het water te verwijderen.

In oppervlaktewater en in afvalwater zijn vele organische verbindingen in opgeloste of in colloïdale toestand aanwezig.

Indien hyperfiltratie voor de behandeling van deze typen water wordt toegepast, is het belangrijk enig inzicht te verkrijgen in de factoren, die bepalen in welke mate deze organische verbindingen door het membraan worden tegengehouden.

In deze beperkte studie, waarin voornamelijk celluloseacetaatmembranen zullen worden beschouwd, zal op dit onderwerp nader worden ingegaan.

2. DE STRUCTUUR VAN HET CELLULOSEACETAATMEMBRAAN

Voordat op het transport van organische verbindingen door een celluloseacetaatmembraan wordt ingegaan, zal eerst aandacht worden besteed aan de structuur van het celluloseacetaatmembraan.

Volgens Reid en Breton (1) zijn celluloseacetaatmembranen opgebouwd uit een netwerk van lange polymeerketens, die een lengte van 15000 Å en een breedte van 15 Å bezitten. De oriëntatie van deze ketens in het membraan is voor het grootste deel willekeurig. Op sommige plaatsen in het membraan liggen de ketens echter op ordelijke wijze naast elkaar, zodat kristallijne gebiedjes ontstaan, die continu in grootte en plaats veranderen. In deze gebiedjes worden de polymeermoleculen door Van der Waalskrachten en door waterstofbindingen bijeengehouden. Bij de ketens die niet georiënteerd zijn, zijn de ruimten tussen de ketens veel groter en ontstaan er amorfe gebieden, waarin de Brownse beweging door de aanwezigheid van de kristallijne gebiedjes wordt beperkt.

3. HET TRANSPORT VAN WATER EN ZOUTEN DOOR HET MEM- BRAAN

Indien een celluloseacetaatmembraan met water in aanraking komt, treedt adsorptie van water in de amorfe gebieden van het membraan op. Deze adsorptie is het gevolg van de vorming van waterstofbindingen met de celluloseacetaatmoleculen in het membraan. De poriën van het membraan worden met dit gebonden water opgevuld. De watermoleculen worden door de membraanwand getransporteerd door verplaatsing van de ene adsorptieplaats naar de andere.

Het transport van ionen en van moleculen die geen waterstofbindingen kunnen vormen door de membraanwand vindt op een andere wijze plaats. De polymeerketens in de amorfe gebieden van het membraan zijn niet stevig aan elkaar gebonden, zodat een ion of molecuul in de polymeermatrix kan worden opgenomen in een ruimte die voor dit ion of molecuul groot genoeg is. In het membraan beweegt het ion of molecuul zich van de ene open ruimte naar de andere, waarbij de drijvende kracht de concentratiegradiënt in het membraan is. De diffusiesnelheid van ionen door de membraanwand wordt onder meer bepaald door de effectieve straal van het ion, die op zijn beurt weer bepaald wordt door de mate van hydratatie van het ion. In het algemeen geldt dat de diffusiesnelheid afneemt naarmate de valentie van het ion groter is.

Volgens Matsuwra en Sourirajan (2) wordt de mate waarin zouten door het membraan worden tegengehouden bepaald door het verschil in vrije enthalpie van een bepaald ion of molecuul in de oplossing en in de buurt van de membraanwand.

4. TRANSPORTMODELLEN

4.1 Het "preferential sorption capillary flow mechanism"

Er zijn verschillende modellen bekend om het transport van water en zouten door de membraanwand te verklaren. Het bekendste model is het "preferential sorption capillary flow mechanism" van Sourirajan (3). Sourirajan gaat ervan uit dat het membraan een microporeuze structuur bezit en dat het membraanmateriaal door zijn fysisch-chemische eigenschappen een voorkeur heeft voor de adsorptie van water en de afstoting van ionen. Als gevolg van de adsorptie van water wordt aan de membraanwand een dunne laag zuiver water gevormd, die door de aangelegde werkdruk door de poriën wordt afgevoerd. Dit resulteert in een optimale poriediameter die gelijk is aan tweemaal de dikte van de geadsorbeerde waterlaag. In figuur 1 is dit model schematisch weergegeven.

4.2 Het "solution-diffusion" model

Een tweede model is het "solution-diffusion" model. Volgens dit model wordt het membraan dan beschouwd als een dichte wand zonder poriën. Zowel de opgeloste stof als het oplosmiddel moeten eerst in de membraanwand "oplossen" alvorens stoftransport door diffusie door het membraan kan plaatsvinden.

5. HET TRANSPORT VAN ORGANISCHE VERBINDINGEN DOOR HET MEMBRAAN

5.1 Het onderzoek van Duvel en Helfgott

Duvel en Helfgott (4) hebben onderzoek verricht naar de mate waarin bepaalde organische verbindingen door celluloseacetaatmembranen worden tegengehouden. De experimenten zijn uitgevoerd bij een werkdruk van 42 ato, een temperatuur van 40 °C en een concentratie aan opgeloste stof van 0,01 M. Bij het transport van organische verbindingen door een membraan spelen volgens Duvel en Helfgott de volgende factoren een rol.

- De grootte van het molecuul
Organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht (proteïnen en dergelijke) worden nagenoeg volledig door het membraan tegengehouden. Bij verbindingen met een lager molecuulgewicht kunnen grote verschillen in retentie optreden. Voor een reeks verbindingen met nagenoeg dezelfde chemische eigenschappen (homologe reeks) geldt dat de retentie toeneemt met het toenemend aantal koolstofatomen. In grafiek 1 is het verband tussen de retentie en het aantal koolstofatomen weergegeven voor een aantal alcoholen.
- De vorm van het molecuul
Behalve de grootte speelt ook de vorm van het molecuul een belangrijke rol. Een toenemende mate van vertakking van het molecuul heeft een sterke verhoging van de retentie tengevolge. Uit grafiek 2 blijkt dat
 1. de primaire alcoholen zonder zijketen het membraan gemakkelijk kunnen passeren;

2. de primaire alcoholen met een methylgroep in de zijketen of de secundaire alcoholen beter door het membraan worden tegengehouden;
3. de tertiaire alcoholen het best door het membraan worden tegengehouden.

Duvel en Helfgott toonden een relatie aan tussen de retentie van het molecuul en het quotiënt van het molaire volume van de verbinding en de lengte van het molecuul (grafiek 3). Uit de grafiek blijkt tevens dat alcoholen met meer dan acht koolstofatomen zich als vertakte moleculen gaan gedragen.

Omdat de genoemde alcoholen nagenoeg dezelfde chemische eigenschappen bezitten, kan worden geconcludeerd dat de verschillen in retentie het gevolg zijn van het verschil in diffusiesnelheid van de alcoholen door de membraanwand.

- De chemische eigenschappen van het molecuul
Duvel heeft eveneens experimenten uitgevoerd met verbindingen die nagenoeg dezelfde afmetingen bezitten, maar die verschillen in chemische eigenschappen. Volgens Duvel en Helfgott wordt de retentie van een organische verbinding niet alleen bepaald door de diffusiesnelheid, maar ook door de oplosbaarheid van de verbinding in het membraan. Deze oplosbaarheid wordt bepaald door de mate waarin waterstofbindingen met het membraan worden gevormd. Als de neiging tot vorming van waterstofbindingen groot is, zal meer van de verbinding in het membraan oplossen, zodat meer van de stof beschikbaar is voor diffusie. De organische verbinding zal in het membraan cross-links verbreken, zodat een open ruimte wordt gevormd.

Moleculen, die zowel protodonor als proton-acceptor zijn kunnen sterkere waterstofbindingen vormen dan moleculen die alleen protoacceptor zijn. Zowel protodonor als protonacceptor zijn:

- alcoholen
- amiden
- amines
- carbonzuren.

Alleen protonacceptor zijn:

- esters
- aldehyden
- ketonen
- sulfonen.

Alcoholen, amiden, amines en carbonzuren zullen door hun sterkere neiging tot vorming van waterstofbindingen een lagere retentie hebben dan de esters, aldehyden, ketonen en sulfonen. Carbonzuren kunnen zeer sterke bindingen vormen en hebben diertengevolge de laagste retentie. De retentie van de aminen en de alcoholen is nagenoeg gelijk, evenals de retentie van de aldehyden en ketonen. Duvel vond dat de retentie voor derivaten van butaan in de volgende volgorde toeneemt:

butaancarbonsuur < 1-butylamine, butylamide,
1-butanol < diethylsulfon, butylaldehyde,
2-butanon < methylpropionaat, ethylacetaat
(zie tabel 1).

Een belangrijke plaats wordt ingenomen door de aromatische alcoholen. Deze kunnen zeer sterke bindingen met het membraan vormen, omdat nu ook de Π -elektronen voor de binding beschikbaar zijn. Vaak treedt voor dergelijke verbindingen een verrijking in het produkt op (negatieve retentie).

Dit verschijnsel doet zich niet alleen voor bij fenol, maar ook bij methanol, aniline en chinon. De retentie van onverzadigde koolwaterstoffen ligt vaak lager dan de retentie van de corresponderende verzadigde verbindingen. Halogeenatomen als substituenten verhogen in het algemeen de retentie van het molecuul, waarschijnlijk als gevolg van hun grote afmetingen.

5.2 Het onderzoek van Matsuwra en Sourirajan

De resultaten van Duvel en Helfgott worden voornamelijk verklaard op basis van het verschil in oplosbaarheid van de verbinding in het membraan; die bepaald wordt door de mate waarin waterstofbindingen met het membraan worden gevormd. Er is in het werk van Duvel en Helfgott echter geen parameter gebruikt als maat voor de vorming van deze waterstofbindingen met het membraan en er is geen kwantitatieve correlatie ontwikkeld tussen de retentie en de chemische eigenschappen van het molecuul. Matsuwra en Sourirajan (5, 6) hebben dit wel gedaan. Zij beschouwen de retentie van een verbinding als een functie van de mate waarin water aan het membraan wordt geadsorbeerd (volgens "preferential sorption capillary flow mechanism"). Voor een gegeven membraanmateriaal is de voorkeursadsorptie voor water een functie van de chemische eigenschappen van de in het water opgeloste verbinding. Deze voorkeursadsorptie voor water wordt zowel door de functionele groep van de verbindingen als door de substituent bepaald.

Eén van de criteria die de retentie van organische verbindingen in waterige oplossingen bepalen is het zogenaamde "polar effect" van het molecuul.

Een maat voor dit "polar effect" is de neiging tot vorming van waterstofbindingen van het molecuul met het membraan en/of de mate van dissociatie van het molecuul in de oplossing.

De neiging tot vorming van waterstofbindingen is een uitdrukking voor de strekking van de OH-binding in het molecuul.

Voor fenolen, alcoholen en carbonzuren wordt de neiging tot vorming van waterstofbindingen weergegeven door de verschuiving van de OH-band in het IR-spectrum in tetra- en in etheroplossingen ($\Delta\nu_S$). De mate van dissociatie wordt bepaald door de evenwichtsconstante K_a en de concentratie van de oplossing.

Zowel $\Delta\nu_S$ als K_a zijn gerelateerd aan de getallen van Taft en Hammett (T^* en T), die een maat zijn voor het effect van een substituent op het "polar effect" van het molecuul. In de tabellen 2 en 3 zijn voor een aantal alcoholen en fenolen de waarden van $\Delta\nu_S$ en T^* of T weergegeven.

De relatie tussen de verschillende genoemde grootheden zijn in een aantal grafieken weergegeven:

- in grafiek 4 is voor de in de tabellen genoemde alcoholen het verband tussen $\Delta\nu_S$ en de retentie weergegeven;
- in de grafieken 5 en 6 is de relatie tussen $\Delta\nu_S$ en respectievelijk de getallen van Taft en Hammett voor de alcoholen en fenolen weergegeven;
- in grafiek 7 is de relatie tussen het getal van Taft en de retentie weergegeven.

Voor carbonzuren kan de strekking van de OH-binding zodanig zijn, dat dissociatie optreedt.

In grafiek 8 is het verband tussen de pK_a -waarde van carbonzuren en de retentie weergegeven en in grafiek 9 de relatie tussen de pK_a -waarden en de getallen van Taft en Hammett.

Uit de grafieken kan worden geconcludeerd dat een toename van $\Delta\nu_S$ de retentie van alcoholen en fenolen verlaagt en dat een toename van de K_a en de mate van dissociatie de retentie van carbonzuren in de oplossing verhoogt.

Aldehyden, ketonen, ethers en esters zijn proton-acceptors die in waterige oplossingen bijna altijd in ongedissocieerde toestand voorkomen. Bij deze verbindingen wordt de neiging tot vorming van waterstofbindingen weergegeven door de verschuiving van de OD-band in het IR-spectrum van CH_3OD in benzeen ($\Delta\nu_S(b)$). De sterkte van de waterstofbinding neemt toe als de waarde van $\Delta\nu_S(b)$ toeneemt. Wanneer de neiging tot vorming van waterstofbindingen toeneemt neemt de retentie af als de verbinding een proton-donor is en toe als de verbinding een protonacceptor is. In tabel 4 is voor een aantal aldehyden, ketonen, esters, ethers en aminen de waarden van $\Delta\nu_S(b)$, pK_a en T of T^* weergegeven. Het verband tussen de verschillende grootheden is in een aantal grafieken weergegeven.

- In grafiek 10 is voor een aantal in tabel 4 genoemde esters het verband tussen $\Delta\nu_S(b)$ en de retentie weergegeven.
- In grafiek 11 is voor een aantal esters, ethers, aldehyden en ketonen het verband tussen $\Delta\nu_S(b)$ en pK_a weergegeven.
- In grafiek 12 is voor dezelfde groepen verbindingen het verband tussen $\Delta\nu_S(b)$ en het getal van Taft weergegeven.

- In grafiek 13 is het verband weergegeven tussen de retentie en het getal van Taft.

Amines komen in water in het algemeen in gedeeltelijk gedissocieerde vorm voor. De retentie van de amines wordt onder andere bepaald door de pK_a -waarde en de mate van dissociatie. Een toename van de pK_a -waarde en van de dissociatiegraad heeft een toename van de retentie tengevolge. In grafiek 14 is de relatie tussen de pK_a -waarde en de retentie van diverse amines weergegeven.

Behalve door bovengenoemde parameters wordt de retentie beïnvloed door de volgende grootheden:

- de pH van de oplossing
- de concentratie van de organische verbinding in de oplossing
- de ionensterkte van de oplossing
- de temperatuur van de oplossing.

In het algemeen geldt dat het gedissocieerde molecuul door zijn elektrostatische wisselwerking met het membraan en door zijn hydratatie beter door het membraan wordt tegengehouden dan het ongedissocieerde molecuul. In grafiek 15 is voor p-aminobenzoë-zuur de retentie als functie van de dissociatiegraad weergegeven.

6. DE VERWIJDERING VAN ORGANISCHE STOFFEN MET ANDERE MEMBRAANMATERIALEN

Uit onderzoeken is gebleken dat de verwijdering van kleine, polaire organische moleculen met behulp van celluloseactaatmembranen tot problemen kan leiden. Een verlaging van de polariteit van het membraanmateriaal (cellulose-triacetaat, celluloseacetaatbutyraat) geeft weliswaar een verhoging van de retentie van deze verbindingen, doch dit gaat ten koste van de produktie van het membraan. Dit nadeel kan alleen worden opgevangen door vergroting van het membraanoppervlak of door invloed uit te oefenen op de dikte van de skin van het membraan (ultrathin membranes).

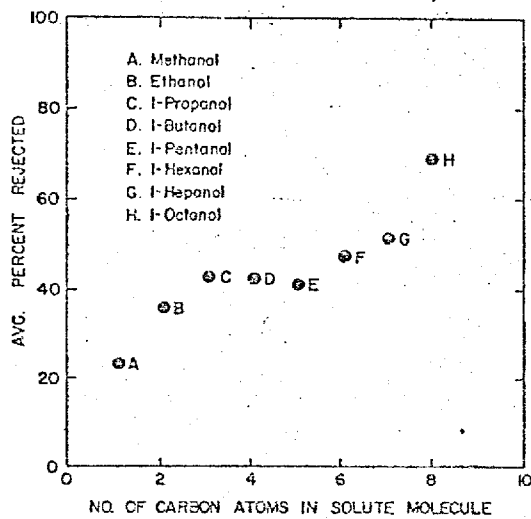
In de figuren 2 tot en met 4 is de retentie van natriumchloride en van verschillende organische verbindingen voor verschillende membraanmaterialen weergegeven door Fang en Chian (7). In tabel 5 is voor dezelfde membraanmaterialen de "overall" retentie voor de dertien verbindingen uitgezet. Uit deze tabel kan worden geconcludeerd dat de polyamidemembranen een hogere retentie voor polaire organische verbindingen bezitten dan de celluloseacetaatmembranen. De beste resultaten voor de verwijdering van deze organische verbindingen werden verkregen met de NS-100 membranen, die vervaardigd zijn uit polyethyleenimine.

Voor polyamidemembranen geldt dat koolhydraten en in het algemeen lineaire moleculen met een molecuulgewicht groter dan 100 goed door het membraan worden tegengehouden.

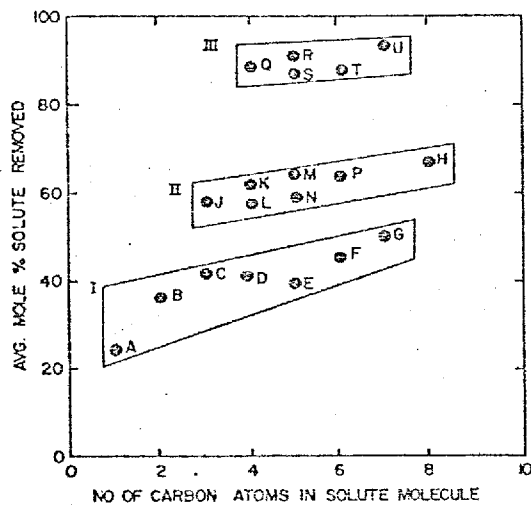
7. LITERATUUR

1. Reid, C.E., Breton, E.J.; Water and ion flow across cellulosic membranes.
Journal of Applied Polymer Science, 1 (1959) 2, p. 133-143.
2. Matsuwra, T., Pageau, L., Sourirajan, S.; Reverse osmosis separation of inorganic solutes in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes.
Journal of Applied Polymer Science, 19 (1975), p. 179-198.
3. Sourirajan, S.; Reverse Osmosis
London, Loges Press Ltd., 1970, 580 blz.
4. Duvel, W.A., Helfgott, T.; Removal of wastewater organics by reverse osmosis.
Journal WPCF, 47 (1975) 1, p. 57-65.
5. Matsuwra, T., Sourirajan, S.; Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of alcohols, phenols and monocarboxylic acids in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes.
Journal of Applied Polymer Science 16 (1971) p. 2905-2927.
6. Matsuwra, T., Sourirajan, S.; Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of aldehydes, ketones, ethers, esters, and amines in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes.
Journal of Applied Polymer Science, 16 (1972) p. 1663-1686

7. Fang, H.H.P., Chian, E.S.K.; Reverse osmosis separation of polar organic compounds in aqueous solutions.
Environmental Science & Technology, 10 (1976) 4
p. 364-369.



—Effect of increasing carbon chain length on solute rejection.
Grafiek 1 (Duvel)



GROUP I:

- A. Methanol
- B. Ethanol
- C. 1-Propanol
- D. 1-Butanol
- E. 1-Pentanol
- F. 1-Hexanol
- G. 1-Heptanol

GROUP II:

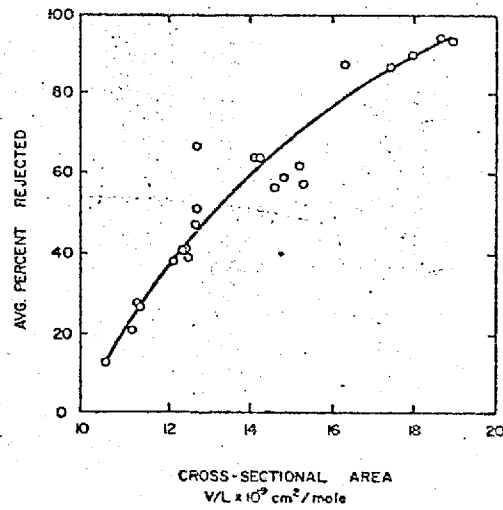
- H. 1-Octanol
- J. 2-Propanol
- K. 2-Methyl-1-propanol
- L. 2-Butanol
- M. 3-Pentanol
- N. 3-Methyl-1-butanol
- P. Cyclohexanol

GROUP III:

- Q. 1-Butanol
- R. 2,2-Dimethyl-1-propanol
- S. 2-Methyl-2-butanol
- T. 3-Methyl-3-pentanol
- U. 2,4-Dimethyl-3-pentanol

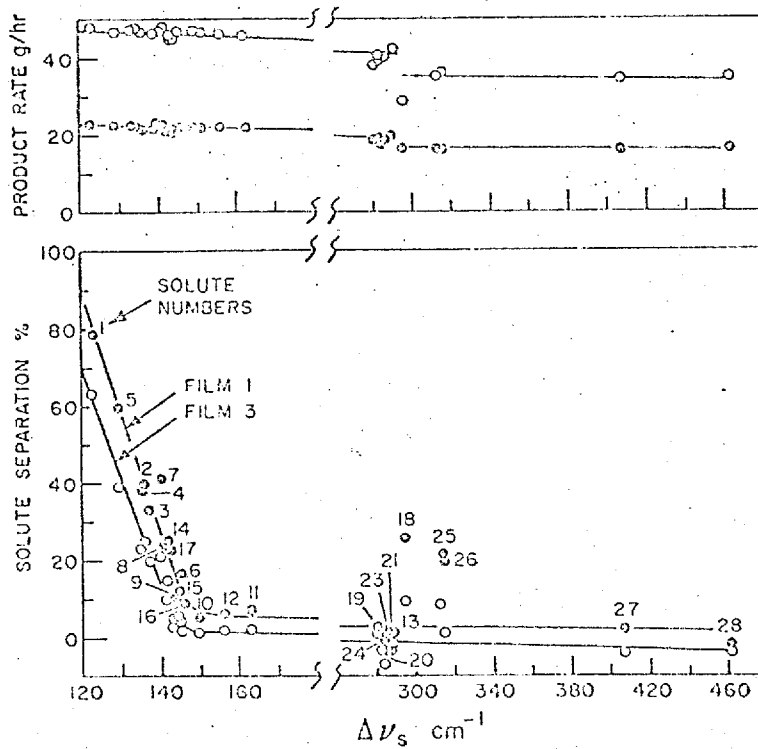
—Relationship between molecular size and solute rejection.

Grafiek 2 (Duvel)



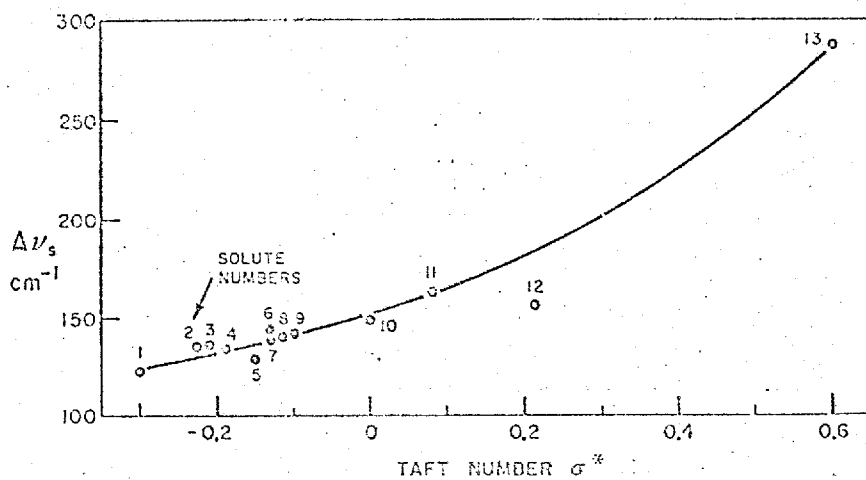
—Correlation between cross-sectional area and solute removal for monohydric alcohols.

Grafiek 3 (Duvel)

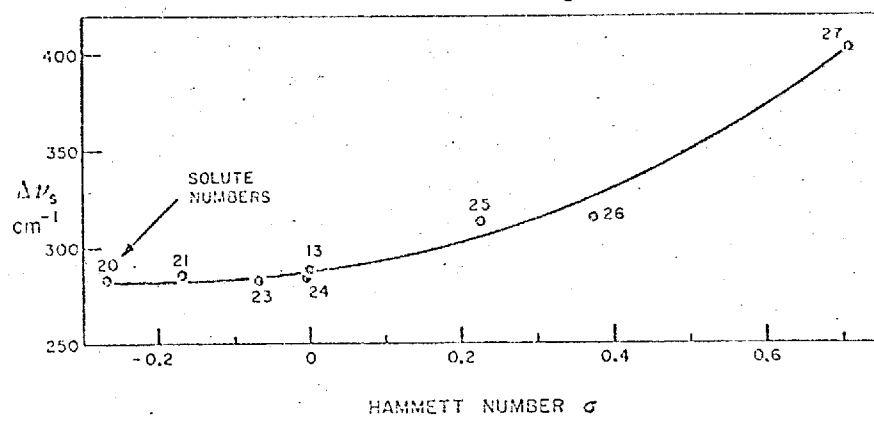


Effect of $\Delta\nu_s$ of solute on reverse osmosis separation of alcohols and phenols in aqueous solution using porous cellulose acetate membranes. Film type, Batch 316; operating pressure, 250 psig; feed concentration, 0.001 to 0.006 g-mole, L; feed flow rate, 100 cc/min; membrane area, 7.6 cm²; (⊙) film 1; (○) film 3.

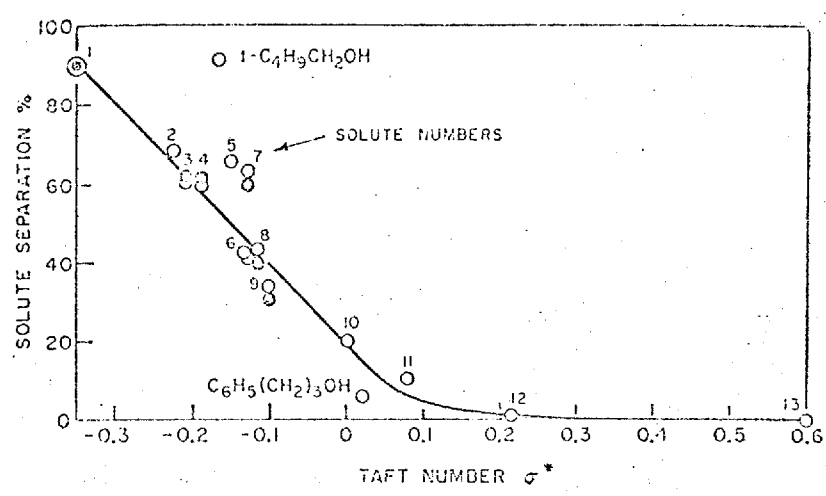
Grafiek 4 (Sourirajan)



$\Delta\nu_s$ of solute vs. Taft number of substituent group in alcohols and phenols.
Grafiek 5 (Sourirajan)

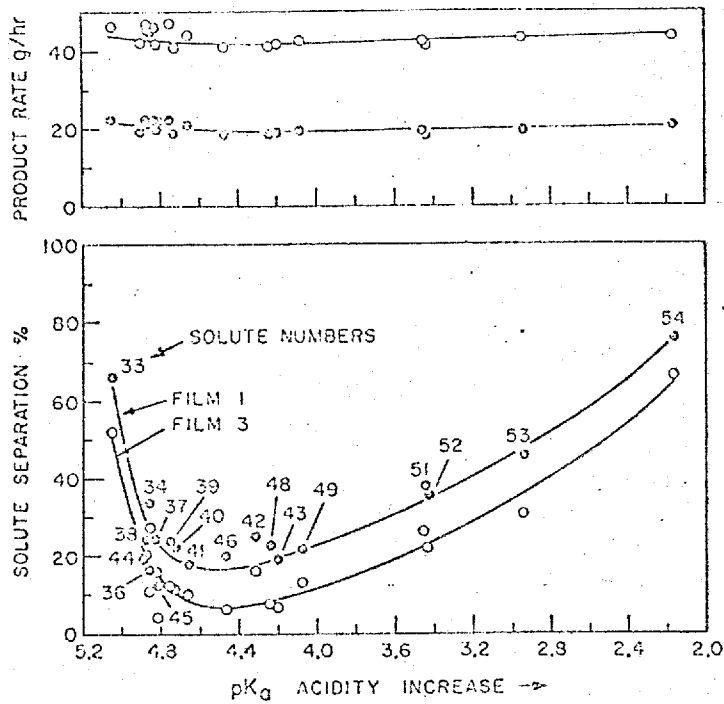


$\Delta\nu_s$ of solute vs. Hammett number of substituent group in phenols.
Grafiek 6 (Sourirajan)



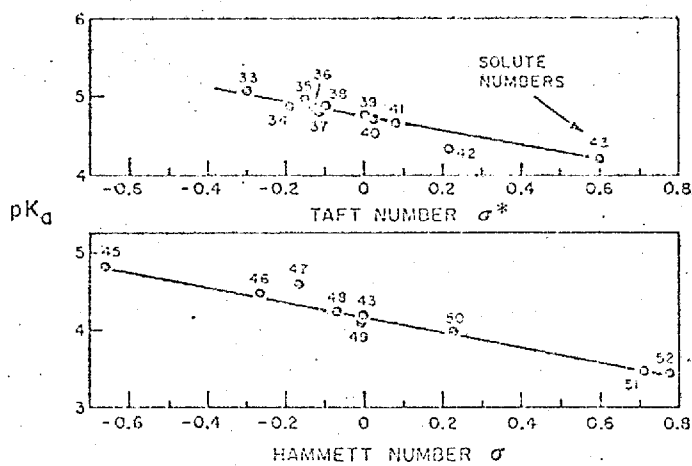
Taft number vs. solute separation: (⊙) data of Sourirajan²; (○) data of Dufel et al.⁴

Grafiek 7 (Sourirajan)



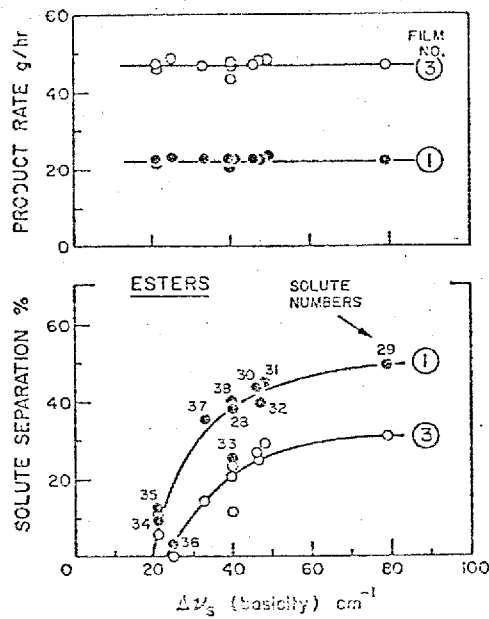
Effect of pK_a of solute on reverse osmosis separation of monocarboxylic acids in aqueous solution using porous cellulose acetate membranes. Film type, Batch 316; operating pressure, 250 psig; feed concentration, 0.0006-0.0008 g-mole/l, feed flow rate, 400 cc/min; membrane area, 7.6 cm²; (○) film 1; (○) film 3.

Grafiek 8 (Sourirajan)



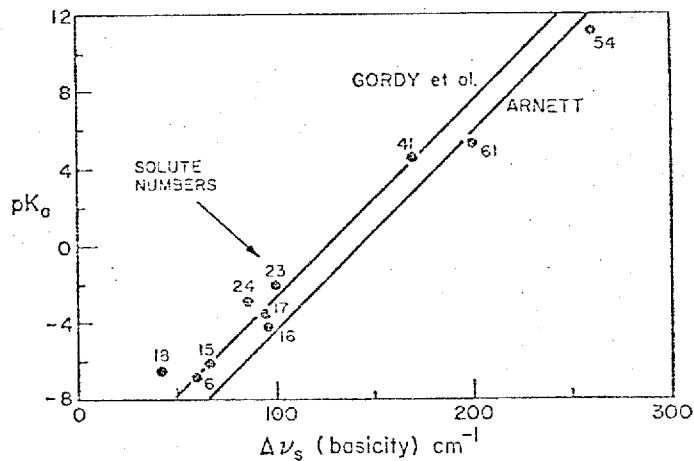
Taft or Hammett number vs. pK_a for monocarboxylic acids.

Grafiek 9 (Sourirajan)



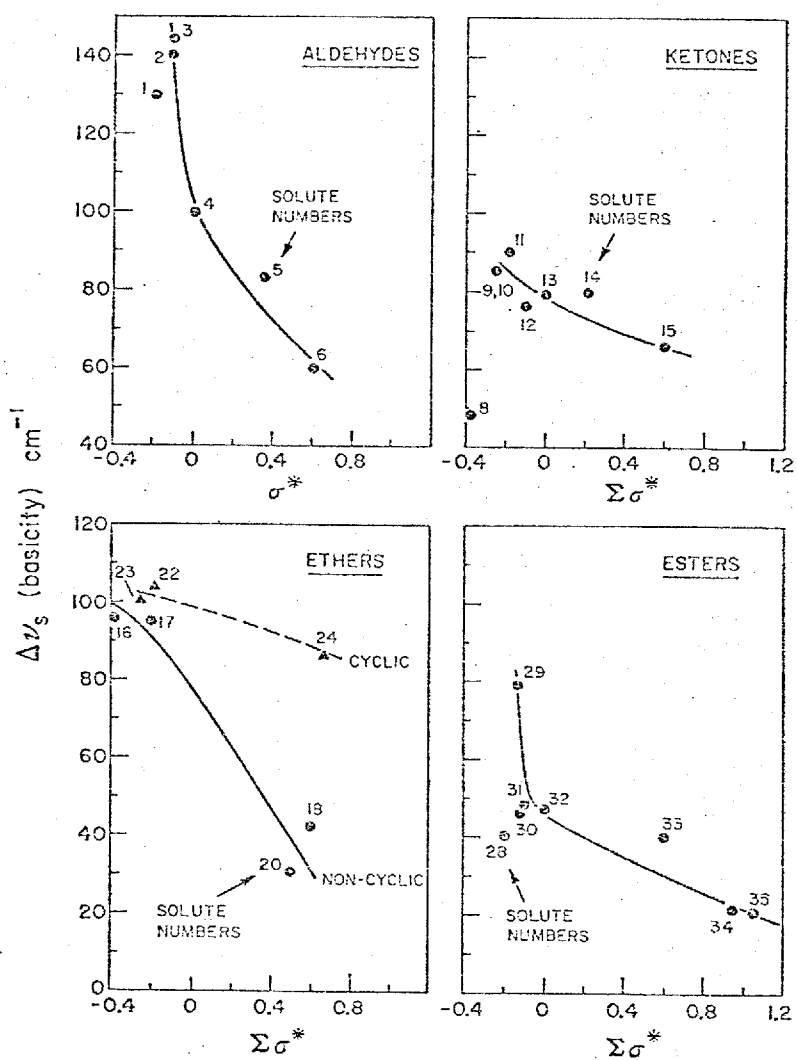
Effect of $\Delta\nu_s$ (basicity) of esters on membrane performance. Film type, cellulose acetate (Batch 316); operating pressure, 2.50 psig; feed concentration, 0.001 to 0.002 g mole/l.; feed flow rate, 400 cc/min; membrane area, 7.6 cm^2 .

Grafiek 10 (Sourirajan)



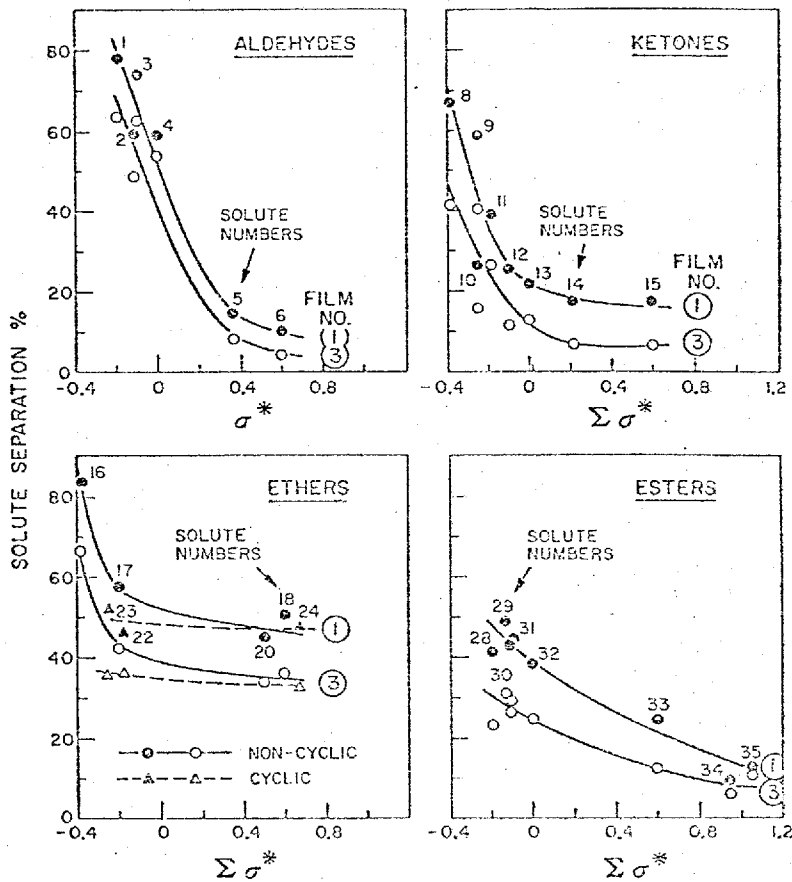
$\Delta\nu_s$ (Basicity)-vs.- pK_a correlation for some aldehydes, ketones, ethers, and amines.

Grafiek 11 (Sourirajan)



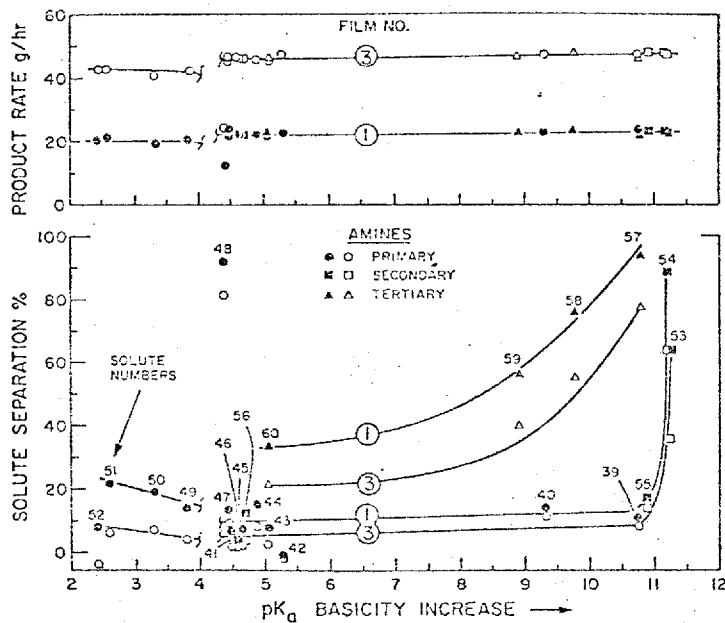
Taft number vs. $\Delta\nu_s$ (basicity) for aldehydes, ketones, ethers, and esters.

Grafiek 12 (Sourirajan)



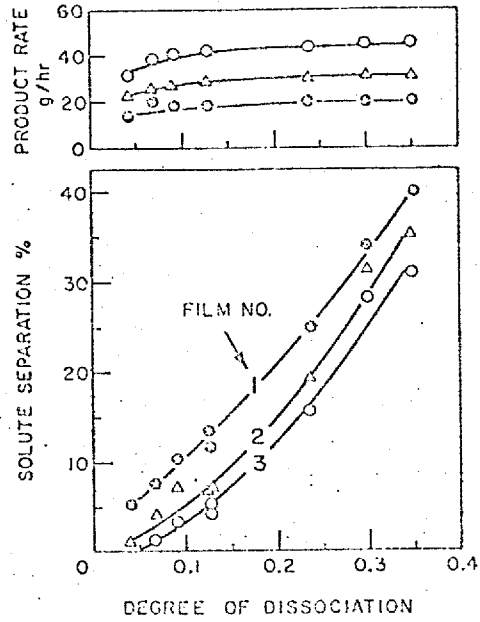
Taft number vs. solute separation for aldehydes, ketones, ethers, and esters. Film type, cellulose acetate (Batch 316); operating pressure, 250 psig; feed concentration, 0.00075 to 0.003 g mole/l.; feed flow rate, 400 cc/min.

Grafiek 13 (Sourirajan)



Effect of pK_a of amines on membrane performance. Film type, cellulose acetate (Batch 316); operating pressure, 250 psig; feed concentration, 0.00075 to 0.003 (0.001 in most cases) g mole/l.; feed flow rate, 400 cc/min; membrane area, 7.5 cm².

Grafiek 14 (Sourirajan)



Effect of degree of dissociation of solute on reverse osmosis separation of *p*-aminobenzoic acid in aqueous solution using porous cellulose acetate membranes. Film type, Batch 316; operating pressure, 250 psi; feed concentration, 0.0001-0.007 g-mole/l; feed flow rate, 400 cc/min; membrane area, 7.6 cm²; (○) film 1; (△) film 2; (□) film 3.

Grafiek 15 (Sourirajan)

Tabel 1 (Duvel)



—Rejection of Selected Organics

Solute	Solute Rejected (%)
Four-Carbon Solutes:	
Butyric Acid	16.4
1-Butylamine	39.2
Butyramide	40.5
1-Butanol	41.3
Diethyl sulfone	67.9
Butyraldehyde	72.1
2-Butanone	72.9
Methyl propionate	89.1
Ethyl acetate	91.1
Aliphatic Alcohols:	
2-Buten-1-ol	18.3
3-Buten-1-ol	28.3
3-Butyn-1-ol	12.3
Aromatic Alcohols:	
Phenol	0
Benzyl alcohol	-0.6*
2-Phenyl ethanol	11.7
3-Phenyl-1-propanol	5.5
Diols:	
1,2-Ethanediol	52.2
1,3-Propanediol	64.1
1,4-Butanediol	65.9
1,5-Pentanediol	62.0

* Negative rejection indicates enrichment of solute in product water.

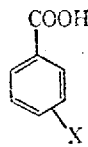
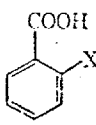
Tabel 2 (Sourirajan)

Acidity Parameters for Alcohols and Phenols

Sl. No.	Substrate			$\Delta H, \text{ cal}^{-1}$			ΔH^*
	Name	Formula	Molecular Weight	Exp. Data	Ref. 17 (Dunbar)	Ref. 18 (Kahn)	
		R in ROH					σ^+
1	t-Butyl alcohol	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	74.1	133	116	155	-0.170
2	3-Pentanol	$3\text{-C}_5\text{H}_{11}$	88.2	136	-	-	-0.170
3	s-Butyl alcohol	$s\text{-C}_4\text{H}_9$	74.1	137	153	125	-0.170
4	i-Propyl alcohol	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	60.1	140	152	-	-0.170
5	Cyclohexanol	cyclo- C_6H_{11}	100.2	140	-	-	-0.170
6	n-Butyl alcohol	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	74.1	146	155	150	-0.170
7	i-Butyl alcohol	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	74.1	147	-	-	-0.170
8	n-Propyl alcohol	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	60.1	147	-	-	-0.170
9	Ethyl alcohol	C_2H_5	46.1	148	133	-	-0.170
10	Methyl alcohol	CH_3	32.0	149	126	151	0
11	Phenethyl alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	122.2	153	-	-	+0.06
12	Benzyl alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)$	108.1	155	-	-	+0.110
13	Phenol	C_6H_5	94.1	233	276	278	+0.003
14	n-Amyl alcohol	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	88.2	142	-	-	-
15	n-Hexyl alcohol	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	100.2	144	-	-	-
16	n-Heptyl alcohol	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	116.3	146	-	-	-
17	n-Octyl alcohol	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	130.2	147	-	-	-
		X in 					σ
18	p-Aminophenol	p- NH_2	107.1	-	-	-	-0.600
19	Hydroquinone	p- OH	110.1	-	-	-	-0.357
20	p-Methoxyphenol	p- OCH_3	124.1	233	-	-	-0.266
21	p-Cresol	p- CH_3	108.1	236	-	-	-0.170
22	m-Aminophenol	m- NH_2	107.1	-	-	-	-0.161
23	m-Cresol	m- CH_3	108.1	233	-	-	-0.069
24	Resorcinol	m- OH	110.1	234	-	-	-0.002
25	Phenol	-	94.1	233	276	278	0.000
26	p-Chlorophenol	p- Cl	128.5	313	-	-	+0.227
27	m-Chlorophenol	m- Cl	128.5	315	-	-	+0.373
28	m-Nitrophenol	m- NO_2	139.1	407	-	-	+0.710
29	p-Nitrophenol	p- NO_2	139.1	-	-	-	+0.775
		X in 					σ^+
30	o-Cresol	CH_3	108.1	232	-	-	-0.17
31	Phenol	H	94.1	233	276	278	0
32	o-Chlorophenol	Cl	128.6	-	-	-	+0.20
33	o-Nitrophenol	NO_2	139.1	-	-	-	+0.60
34	Pyrocatechol	OH	110.1	231	-	-	-

Tabel 3 (Sourirajan)

Acidity Parameters for Monocarboxylic Acids

Solute					
Solute no.	Name	Formula	Molecular weight	pK _a (ref. 7)	σ* or σ (ref. 8)
R in RCOOH					σ*
33	Pivalic acid	<i>t</i> -C ₄ H ₉	102.1	5.05	-0.300
34	<i>i</i> -Butyric acid	<i>i</i> -C ₃ H ₇	88.1	4.86	-0.190
35	Cyclohexanecarboxylic acid	cyclo-C ₆ H ₁₁	128.2	4.91	-0.150
36	Valeric acid	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	102.1	4.86	-0.130
37	<i>n</i> -Butyric acid	<i>n</i> -C ₄ H ₉	88.1	4.83	-0.115
38	Propionic acid	<i>n</i> -C ₃ H ₇	74.1	4.87	-0.100
39	Acetic acid	CH ₃	60.1	4.75	0
40	4-Phenylbutyric acid	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃	164.2	4.73	+0.020
41	β-Phenylpropionic acid	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂	150.2	4.66	+0.080
42	Phenylacetic acid	C ₆ H ₅ (CH ₂)	136.1	4.31	+0.215
43	Benzoic acid	C ₆ H ₅	122.1	4.20	+0.600
44	Caprylic acid	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	144.2	4.90	—
		X in 			σ
45	<i>p</i> -Aminobenzoic acid	<i>p</i> -NH ₂	137.1	4.82	-0.660
46	Anicic acid	<i>p</i> -OCH ₃	152.1	4.47	-0.268
47	<i>m</i> -Aminobenzoic acid	<i>m</i> -NH ₂	137.1	4.60	-0.161
48	<i>m</i> -Toluic acid	<i>m</i> -CH ₃	136.1	4.24	-0.069
49	<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	<i>m</i> -OH	138.1	4.08	-0.002
43	Benzoic acid	—	122.1	4.20	0
50	<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	<i>p</i> -Cl	156.6	3.99	+0.227
51	<i>m</i> -Nitrobenzoic acid	<i>m</i> -NO ₂	167.1	3.45	+0.710
52	<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	<i>p</i> -NO ₂	167.1	3.44	+0.778
		X in 			σ*
43	Benzoic acid	H	122.1	4.20	0
53	<i>o</i> -Chlorobenzoic acid	Cl	156.6	2.94	+0.20
54	<i>o</i> -Nitrobenzoic acid	NO ₂	167.1	2.17	+0.80

Tabel 4 (Sourirajan)

Basicity Parameters for Aldehydes, Ketones, Ethers, Esters, and Amines

Solute No.	Name	Solute Formula	Mol. wt	$\Delta\nu$, (Basicity), cm^{-1}			$\text{p}K_a$ (refs. 15, 17-19)	σ^* or $\Sigma\sigma^*$ (ref. 21)	
				This work	Ref. 7	Ref. 4			Refs. 8 & 9
<i>Aldehydes</i>		$\text{R in R} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$							
1	Isobutyl aldehyde	iC_3H_7	72.1	130				-0.19	
2	<i>n</i> -Butyl aldehyde	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	72.1	140	83	117		-0.115	
3	Propionaldehyde	C_2H_5	58.1	144	85			-0.10	
4	Acetaldehyde	CH_3	44.1	100	79			0	
5	Crotonaldehyde	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	70.1	83	75	97		0.36	
6	Benzaldehyde	C_6H_5	106.1	60	53	84	-6.99	0.60	
7	Furfural	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	96.1	70		70			
<i>Ketones</i>		$\text{R}_1, \text{R}_2 \text{ in } \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$							
8	Diisopropyl ketone	$\text{iC}_3\text{H}_7, \text{iC}_3\text{H}_7$	114.2	48		84		-0.38	
9	Diisobutyl ketone	$\text{iC}_4\text{H}_9, \text{iC}_4\text{H}_9$	142.2	85		84		-0.25	
10	Cyclopentanone	cyclo- C_5H_9	84.1	85		84		-0.25 ^b	
11	Cyclohexanone	cyclo- C_6H_{10}	98.1	90	66	177	98	-0.18 ^b	
12	Methyl ethyl ketone	$\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$	72.1	76	57	77		-0.10	
13	Acetone	CH_3, CH_3	58.1	79	64	97	78	0	
14	Benzyl methyl ketone	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2), \text{CH}_3$	134.2	80				0.215	
15	Acetophenone	$\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$	120.1	66	56	77	-6.04	0.60	
<i>Ethers (Noncyclic)</i>		$\text{R}_1, \text{R}_2 \text{ in } \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R}_2 \end{array}$							
16	Diisopropyl ether	$\text{iC}_3\text{H}_7, \text{iC}_3\text{H}_7$	102.2	96	75	123	110	-4.30	-0.38
17	Diethyl ether	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$	74.1	95	78	130	96	-3.59	-0.20
18	Anisole	$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$	108.1	42	26	70	70	-6.54	0.60
19	Ethyl vinyl ether	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	72.1	38 ^a	31				
20	Phenetole	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$	122.2	30 ^a	25	57		-6.44	0.50
21	Methyl benzyl ether	$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)$	122.2			110			0.215
<i>Ethers (Cyclic)</i>		cyclo $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$							
22	Tetrahydropyran	cyclo- C_5H_{10}	86.1	104 ^a	93		115	-2.79	-0.18 ^b
23	Tetrahydrofuran	cyclo- C_4H_8	72.1	100	90		117	-2.08	-0.25 ^b
24	1,4-Dioxane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	88.1	86	77	97	111	-2.92	0.67
25	Propylene oxide	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{array}$	58.1	76 ^a	59 ^a	100	99		
26	Styrene oxide	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	120.1	60 ^a	51	85			
27	Epichlorohydrin	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	92.5	57	45	104	80		
<i>Esters</i>		$\text{R}_1, \text{R}_2 \text{ in } \begin{array}{l} \text{R}_1\text{-C=O} \\ \diagdown \\ \text{R}_2\text{-O} \end{array}$							

(continued)

Tabel 4 (continued)

Solute No.	Solute Name	Formula	Mol. wt	$\Delta\nu$, (Basicity), cm^{-1}			pK _a (refs. 15, 17-19)	σ^* or $\Sigma\sigma^*$ (ref. 21)	
				This work	Ref. 7	Ref. 4			Refs. 8 & 9
28	Ethyl propionate	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	102.1	40	32			-0.20	
29	<i>n</i> -Amyl acetate	CH ₃ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	130.2	79		90		-0.133 ^a	
30	Methyl <i>n</i> -butyrate	C ₂ H ₅ , CH ₃	102.1	46				-0.115	
31	Ethyl acetate	CH ₃ , C ₂ H ₅	88.1	48	39	84	51	-0.10	
32	Methyl acetate	CH ₃ , CH ₃	74.1	47	36	84	51	0	
33	Methyl benzoate	C ₆ H ₅ , CH ₃	136.1	40		63		0.60	
34	Ethyl chloroacetate	ClCH ₂ , C ₂ H ₅	122.6	21		70		0.95	
35	Methyl chloroacetate	ClCH ₂ , CH ₃	108.5	21	27			1.05	
36	Vinyl acetate	CH ₃ , H ₂ C=CH	86.1	25	21				
37	Methyl acrylate	H ₂ C=CH, CH ₃	86.1	33	30				
38	Methyl methacrylate	H ₂ C=CCH ₃ , CH ₃	100.1	40	33				
	<i>Amines, Primary</i>	R in RNH ₂							
39	Ethylamine	C ₂ H ₅	45.1		233			10.75	0.88
40	Benzylamine	C ₆ H ₅ (CH ₂)	107.2		224			9.34	1.195
41	Aniline	C ₆ H ₅	93.1	170	158	181		4.58	1.58
42	<i>p</i> -Anisidine	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	123.2					5.29	
43	<i>p</i> -Toluidine	<i>p</i> -CH ₂ C ₆ H ₄	107.2					5.07	
44	<i>m</i> -Phenylenediamine	<i>m</i> -NH ₂ C ₆ H ₄	108.2					4.88	
45	<i>m</i> -Toluidine	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	107.2			175		4.67	
46	<i>o</i> -Anisidine	<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	123.2					4.49	
47	<i>o</i> -Phenylenediamine	<i>o</i> -NH ₂ C ₆ H ₄	108.2					4.47	
48	<i>o</i> -Toluidine	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	107.2			175		4.39	
49	<i>p</i> -Chloroaniline	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	127.6					3.81	
50	<i>m</i> -Chloroaniline	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	127.6					3.81	
51	<i>o</i> -Chloroaniline	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	127.6			162		3.32	
52	<i>m</i> -Nitroaniline	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	138.1			156		2.62	
								2.45	
	<i>Amines, Secondary</i>	R ₁ , R ₂ in $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$							
53	Di- <i>n</i> -Butylamine	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₄ H ₉	129.5					11.25	0.23
54	Piperidine	cyclo-C ₅ H ₁₀	85.2	261	240	242		11.22	0.31
55	Dimethylamine	CH ₃ , CH ₃	45.1					10.87	0.49
56	<i>N</i> -Methylaniline	C ₆ H ₅ , CH ₃	107.2		151	156		4.70	1.00
	<i>Amines, Tertiary</i>	R ₁ , R ₂ , R ₃ in $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$							
57	Triethylamine	C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₅	101.2		238			10.76	-0.30
58	Trimethylamine	CH ₃ , CH ₃ , CH ₃	59.1					9.76	0
59	<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamine	CH ₃ , CH ₃ , C ₆ H ₅ (CH ₂)	135.2			218		8.93	0.215
60	<i>N,N</i> -Dimethylaniline	CH ₃ , CH ₃ , C ₆ H ₅	121.2		148	143		5.06	0.60
	<i>Amines, Conjugated</i>								
61	Pyridine	CH $\left\langle\right\rangle$ (CHCH) ₂ N	79.1	200	168	181		5.23	
62	γ -Picoline	C ₅ H ₇ N·CH ₃	93.1		160			6.00	

^a Estimated from Figure 1.

^b Estimated by Hall.²²
^c Estimated from Taft.²¹

Tabel 5 (Fang, Chian)

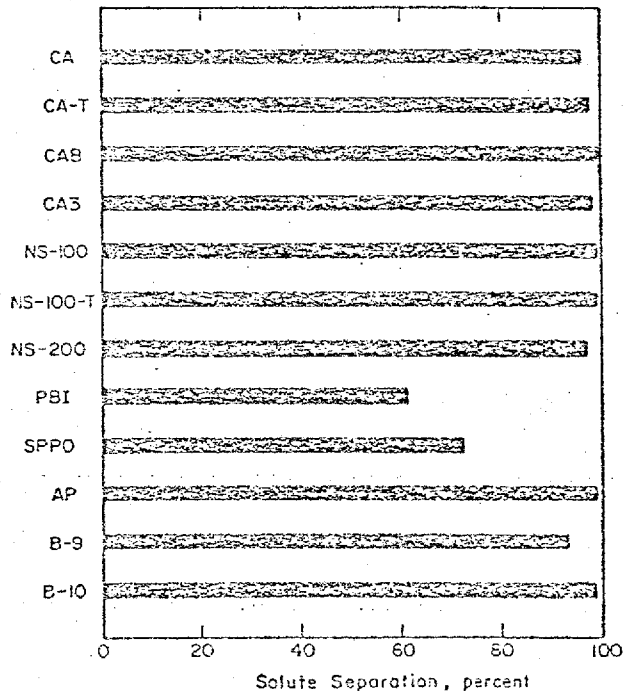
Average Permeate Fluxes and Overall Solute Separations of Reverse Osmosis membranes

Membrane	Average flux, gfd	Overall separation of ^a 13 model compounds, %
CA	7.66	12.82
CA-T	10.17	17.84
CAB	1.37	21.81
CA3	4.89	26.61
NS-100	9.71	69.83
NS-100-T	6.50	73.65
NS-200	6.69	78.92
PBI	36.03	16.12
SPPO	17.39	19.36
AP	2.45	63.48
B-9 (2' X 5" diam.)	1,250 gpd ^b	50.00
B-10 (4' X 5" diam.)	4,500 gpd ^b	50.81
B-10 (4' X 5" diam.)	4,500 gpd ^b	52.11 ^c

^a The overall separation of solutes shown here indicates that the anticipated separation of a mixture having a concentration of 1000 ppm of TOC contributed on equal weight basis by each of the thirteen test compounds. ^b Since the total surface area of hollow-fiber module is unknown, the permeate capacity, in terms of gallons/day, is shown. ^c Actual separation of mixture of solutes on equal weight basis having a final TOC of 1000 ppm.

Reverse Osmosis Membranes, Their Abbreviations, Configurations, and Suppliers

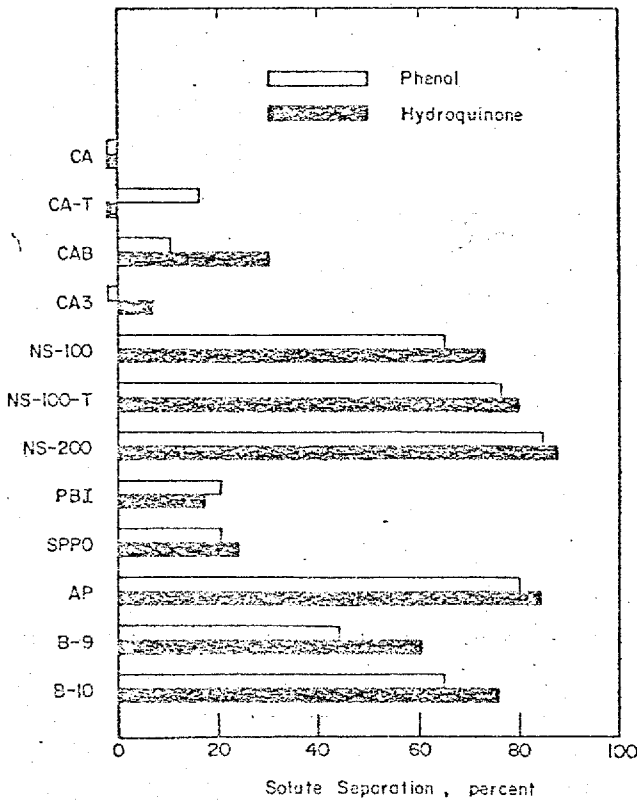
Membrane material	Abbreviation	Configuration	Supplier
Cellulose acetate	CA	Flat sheet	University of Illinois
Cellulose acetate	CA-T	Tube	Universal Oil Products
Cellulose acetate butyrate	CAB	Flat sheet	Universal Water
Cellulose triacetate	CA3	Flat sheet	Envirogenics
Cross-linked polyethylenimine	NS-100	Flat sheet	University of Illinois
Cross-linked polyethylenimine	NS-100-T	Tube	Universal Oil Products
NS-200	NS-200	Flat sheet	North Star
Poly-2,2'-(<i>m</i> -phenylene)-5,5'-bibenzimidazole	PBI	Flat sheet	Celanese
Sulfonated polyphenylene oxide	SPPO	Flat sheet	General Electric
Aromatic polyamide	AP	Flat sheet	Chemstrand
Aromatic polyamide	B-9	Hollow fiber	Du Pont
Aromatic polyamide	B-10	Hollow fiber	Du Pont



Separation of sodium chloride
Figur 2 (Fang)

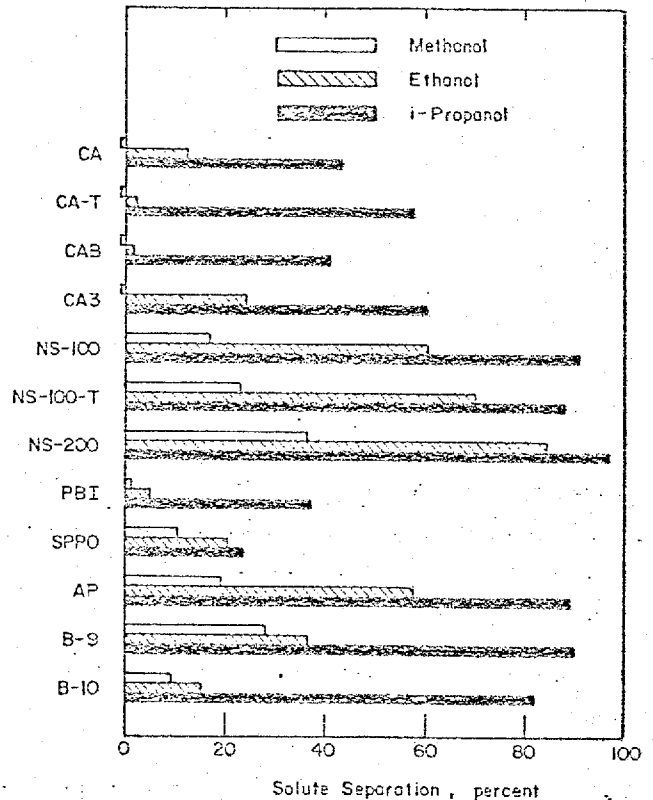
Reverse Osmosis Membranes, Their Abbreviations, Configurations, and Suppliers

Membrane material	Abbreviation	Configuration	Supplier
Cellulose acetate	CA	Flat sheet	University of Illinois
Cellulose acetate	CA-T	Tube	Universal Oil Products
Cellulose acetate butyrate	CAB	Flat sheet	Universal Water
Cellulose triacetate	CA3	Flat sheet	Envirogenics
Cross-linked polyethylenimine	NS-100	Flat sheet	University of Illinois
Cross-linked polyethylenimine	NS-100-T	Tube	Universal Oil Products
NS-200	NS-200	Flat sheet	North Star
Poly-2,2'-(<i>m</i> -phenylene)-5,5'-bibenzimidazole	PBI	Flat sheet	Celanese
Sulfonated polyphenylene oxide	SPPO	Flat sheet	General Electric
Aromatic polyamide	AP	Flat sheet	Chemstrand
Aromatic polyamide	B-9	Hollow fiber	Du Pont
Aromatic polyamide	B-10	Hollow fiber	Du Pont



Separation of phenol and hydroquinone

Figur 3 (Fang)



Separation of methanol, ethanol, and i-propanol

Figur 4 (Fang)